(19) Europäisches Patentamt
European Patent Offic
Offic européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 686 391 A1**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **95401082.3**

(22) Date de dépôt : **10.05.95**

(51) Int. Cl.[6] : **A61K 7/48**, A61K 7/00, A61K 47/02, B01F 17/54

(30) Priorité : **06.06.94 FR 9406899**

(43) Date de publication de la demande : **13.12.95 Bulletin 95/50**

(84) Etats contractants désignés : **AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Demandeur : **L'OREAL**
14, rue Royale
F-75008 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Collin, Nathalie**
Résidence "Le Dauphiné",
14, Rue de Bagneux
F-92330 Sceaux (FR)
Inventeur : **Candau, Didier**
5Bis, Rue de la Fontaine
F-91570 Bievres (FR)

(74) Mandataire : **Lhoste, Catherine**
L'OREAL,
90 rue du Général Roguet
F-92583 Clichy Cédex (FR)

(54) Emulsion eau-dans-huile sans tensioactif

(57) L'invention se rapporte à une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase huileuse exempte de tensioactif contenant des particules sphériques solides finement divisées de polyalkylsilsesquioxane qui assurent la dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

EP 0 686 391 A1

La présente invention se rapporte à une nouvell émulsion eau-dans-huile (E/H) ne comportant pas de tensioactif. Cette émulsion se prés nte sous forme d'un crèm blanch ou coloré , destinée notamm nt au traitem nt cosmétique de la p au (corps, visage). Cette crème p ut, en outr , servir au traitement dermatologique de la peau.

Dans le domaine cosmétique, il est courant d'utiliser des crèmes constituées d'une émulsion eau-dans-huile, car elles permettent de former à la surface de la peau un film qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures. Ces émulsions comportent une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse et un tensioactif qui stabilise la dispersion obtenue. Elles présentent l'inconvénient de contenir des tensioactifs ; or, on sait que les tensioactifs peuvent se montrer irritants vis à vis de certains types de peau.

De plus, de façon classique, ces émulsions contiennent de 25 % à 30 % en poids d'huile, par rapport au poids total de l'émulsion, et ce pourcentage se révèle souvent insuffisant quand on souhaite incorporer une grande quantité d'actifs lipophiles. En outre, quand l'émulsion contient une proportion assez importante d'huile, elle paraît très grasse à l'utilisateur, d'autant que la phase externe de l'émulsion est la phase grasse.

Il subsiste donc le besoin d'une émulsion eau-dans-huile ne présentant pas les inconvénients rencontrés avec celles connues jusqu'à présent, notamment ne contenant pas de tensioactif et comportant une quantité importante d'huile sans avoir la sensation de gras à l'application.

L'émulsion selon l'invention permet justement de remédier aux inconvénients décrits ci-dessous. En effet, la demanderesse a trouvé de manière inattendue qu'il était possible d'obtenir une émulsion eau-dans-huile sans tensioactif en utilisant des particules sphériques siliconées qui stabilisent l'émulsion. Celle-ci a une texture agréable, un toucher poudré et très doux, et un effet frais malgré une quantité importante d'huile.

La présente invention a donc pour objet une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase huileuse, contenant des particules sphériques solides finement divisées de polyalkylsilsesquioxane, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tensioactif, les particules assurant la dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse, et en ce qu'elle présente des globules ayant un diamètre de 100 nm à 20 µm. Elle contient, en outre, avantageusement un milieu cosmétiquement et/ou pharmaceutiquement acceptable.

L'invention a aussi pour objet une utilisation de l'émulsion définie ci-dessus pour le traitement cosmétique de la peau (nutrition, hydratation, protection) ainsi que pour la préparation d'une crème destinée au traitement des maladies de la peau (peau sèche).

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau consistant à appliquer l'émulsion définie ci-dessus sur la peau.

Certes, il est connu par l'article de C. Levine (Colloids and surfaces, 1989, volume 38, pages 325 à 343, "Stabilization of emulsions by fine particles. I. Partitioning of particles between continuous phase and oil / water interface") d'utiliser des particules fines de silice, rendues hydrophobes par traitement de surface, pour stabiliser des dispersions ne contenant pas de tensioactif, mais ce document ne permet pas de conduire l'homme du métier du domaine cosmétique à l'invention, d'une part parce qu'il concerne un domaine technique tout à fait différent, celui des huiles lourdes et des bitumes, et, d'autre part, parce que l'enseignement qui y est donné conduit à un système liquide à trois phases et non à un système homogène. De plus, les dispersions obtenues sont des dispersions grossières dont les gouttelettes sont visibles à l'oeil nu. Or, par définition, une émulsion cosmétique est une dispersion fine et homogène de deux phases l'une dans l'autre, dont, en pratique les globules ont un diamètre de 100 nm à 20 µm.

Il n'y avait donc pas de raison pour l'homme du métier d'utiliser de telles particules pour stabiliser une émulsion cosmétique, d'autant qu'il est bien connu qu'une émulsion casse très facilement dès qu'on en modifie les constituants et/ou les proportions.

Il est par ailleurs connu selon le document FR-A-2208642 une composition cosmétique liquide à deux phases distinctes, l'une étant constituée d'eau et de solvant organique (éthanol ou propanol) et l'autre étant constituée d'huile, des particules finement divisées étant situées à l'interface des deux phases. Les particules sont constituées de substances minérales ou de substances organiques synthétiques telles que le chlorure de polyvinyle. Ces particules sont destinées à faciliter la formation des billes d'huile dans le milieu hydroalcoolique.

Du fait du type de produit obtenu, à savoir une composition à deux phases, et du fait de la présence d'alcool, ce document ne pouvait pas conduire l'homme du métier à utiliser des particules siliconées pour stabiliser une émulsion eau-dans-huile ne comportant pas d'alcool. Dans la présente invention, on cherche à obtenir une émulsion homogène, la moins irritante possible, donc sans alcool, et non une composition biphasique contenant de l'alcool ou des tensioactifs qui peuv nt se révéler irritants.

En outr , les particules décrites dans le document FR-A-2208642 sont, de par leur nature t de par l ur taille, différentes de celles qui permettent d'émulsionner l'eau dans l'huile selon l'invention.

Aussi, l'invention a encor pour obj t l'utilisation de particules d polyalkylsilsesquioxan pour disperser une phase aqueuse dans une phase huileuse t stabiliser l'émulsion obtenue exempte d tensioactif, la dite

émulsion présentant des globules dont le diamètre va de 100 nm à 20 µm.

Les particules selon l'invention sont obtenues notamment soit par traitement de surface de silices pyrogénées, soit par polymérisation d'un alcoxyalkylsilane. Ces procédés conduisent à des particules répondant à la formule A donnée ultérieurement.

Le traitement de surface des silices pyrogénées peut être réalisé à l'aide d'un alkylsilane, éventuellement halogéné, dont le radical alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone. Le radical alkyle est de préférence un groupe méthyle. Le traitement de surface est, par exemple, réalisé avec un méthylsilane ou un méthylsilane halogéné, et en particulier Me_3SiCl ou ME_2SiCl_2 ou encore $MeSiCl_3$. Comme particules de ce type utilisables dans l'invention, on peut citer celles vendues sous les dénominations d'Aerosil R805, Aerosil R812 et Aerosil R974 par la société Degussa.

La polymérisation d'alcoxyalkylsilane peut être réalisée à partir d'un alcoxyalkylsilane dont le groupe alcoxy comprend de 1 à 5 atomes de carbone et dont le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone. Il s'agit de préférence d'un trialcoxyméthylsilane, et mieux encore du triméthoxyméthylsilane. Un tel procédé de polymérisation est décrit dans le document EP-A-293795. Comme particules de ce type utilisables dans l'invention, on peut citer celles vendues sous les dénominations de Tospearl 103, Tospearl 105 et Tospearl 108 par la société Toshiba.

Ces particules sont connues pour conférer aux compositions qui les contiennent de bonnes propriétés d'étalement et antiseptiques. On peut se référer à ce sujet au document JP-A-05148120. Cependant, l'utilisation de tensioactifs reste dans ce document indispensable. En outre, toutes les particules de polyalkylsilsesquioxane citées dans ce document ne conviennent pas pour stabiliser une émulsion, comme le montrent les exemples comparatifs donnés ci-dessous.

Pour pouvoir stabiliser une émulsion, les particules de polyalkylsilsesquioxane utilisables dans la présente invention doivent avoir un diamètre allant de 7 à 800 nm, et notamment un diamètre inférieur à 14 nm, et par exemple de 7 à 12 nm lorsqu'elles sont obtenues par traitement de surface de silice pyrogénée, et un diamètre de 100 à 800 nm lorsqu'elles sont obtenues par polymérisation d'un alcoxyalkylsilane.

L'émulsion conforme à l'invention comporte par exemple de 1 % à 20 % en poids de particules sphériques par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence de 1 % à 10 % en poids, et mieux de 2 % à 5 % en poids.

La quantité d'huile que l'on peut introduire dans l'émulsion peut représenter de 40 % à 80 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion. Elle dépend en pratique de l'origine des particules sphériques.

Quand celles-ci sont obtenues par traitement de surface de silice pyrogénée, la phase huileuse peut aller de 50 % à 80 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et mieux de 60 % à 75 % en poids.

Quand les particules sont obtenues par polymérisation d'alcoxyalkylsilane, la phase huileuse peut aller de 40 % à 60 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et mieux de 45 % à 55 % en poids.

De manière générale, si l'on veut incorporer davantage d'huile, on peut ajouter un gélifiant huileux qui permet d'augmenter la quantité d'huile tout en conservant une bonne stabilité de l'émulsion et tout en évitant l'aspect gras lors de l'application de cette émulsion sur la peau. On peut citer comme gélifiant huileux les argiles modifiées comme les bentones, les sels métalliques d'acide gras comme le stéarate d'aluminium, la silice hydrophobe, et les esters de glycol stéarate tels que l'ester acétylé de glycol stéarate vendu sous la dénomination d'Unitwix par la société Guardian.

Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles végétales (huile d'abricot), les huiles d'origine animale, les huiles minérales (huile de vaseline), les huiles de synthèse (myristate d'isopropyle, palmitate d'octyle), les huiles siliconées et/ou fluorées. On utilise de préférence des huiles non polaires et/ou de faible poids moléculaire, et notamment les huiles légères telles que l'isohexadécane et les silicones volatiles, par exemple les cyclométhicones. Les huiles légères sont celles présentant une viscosité inférieure ou égale à 0,015 Pa.s. Les huiles non polaires et/ou présentant une viscosité inférieure ou égale à 0,015 Pa.s représentent de préference au moins 50 % en poids de la phase huileuse.

La phase huileuse de l'émulsion peut, en outre, pour améliorer la consistance de l'émulsion, contenir d'autres corps gras tels que les acides gras, les alcools gras et les cires.

Les émulsions objet de l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements cosmétiques et/ou dermatologiques de la peau, y compris le cuir chevelu, notamment pour le soin et le maquillage de la peau.

De façon connue, les émulsions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que des actifs hydrophiles ou lipophiles, des conservateurs, des antioxydants, des parfums, des charges, des filtres, des matières colorantes et encore des vésicules lipidiques. Ces adjuvants, selon leur nature, sont utilisés dans les proportions habituelles des émulsions, et par exemple de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et ils sont, selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse de l'émulsion.

Du fait de la présence possible d'une quantité importante d'huile dans l'émulsion, il est plus facile d'y incorporer des actifs lipophiles. On peut notamment citer comme actifs lipophiles utilisables dans l'invention les vitamines liposolubles telles que le tocophérol (vitamine E) ses esters, le rétinol (vitamine A) et ses esters, et la vitamine F.

Les exemples ci-après de compositions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids.

Exemple 1 : Crème

Phase huileuse :	
Cyclométhicone	38,4 %
Huile d'abricot	5,0 %
Particules de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl 103 vendues par la société Toshiba - diamètre : 300 nm)	5,0 %
Propylparabène (conservateur)	0,1 %

Phase aqueuse :	
Glycérine	3,0 %
Méthylparabène (conservateur)	0,2 %
Eau	qsp 100,0 %

Le mode opératoire consiste à disperser, sous agitation magnétique, les particules de polyméthylsilsesquioxane dans la phase huileuse à la température de 25°C, puis à introduire la phase aqueuse dans la phase huileuse ainsi obtenue, sous agitation au Moritz à grande vitesse (3000 tours/minute).

On obtient une émulsion fluide fine, dont les globules d'eau ont un diamètre d'environ 1 µm, utilisable notamment comme crème de jour.

Exemple comparatif 1 :

Phase huileuse :	
Cyclométhicone	38,4 %
Huile d'abricot	5,0 %
Particules de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl 240 vendues par la société Toshiba - diamètre : 4000 nm)	5,0 %
Propylparabène (conservateur)	0,1 %

Phase aqueuse :	
Glycérine	3,0 %
Méthylparabène (conservateur)	0,2 %
Eau	qsp 100,0 %

Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1.

On obtient une émulsion très grossière dont les globules d'eau ont un diamètre de 10 à 50 µm, dans laquelle il se produit un relargage de l'huile : l'huile se sépare de l'émulsion et remonte à la surface.

Exempl 2 : Crèm

Phase huileuse :	
Cyclométhicone	66,9 %
Huile d'abricot	5,0 %
Particules de polyméthylsilsesquioxane (Aerosil R812 vendues par la société Degussa - diamètre : 7 nm)	5,0 %
Propylparabène (conservateur)	0,1 %

Phase aqueuse :	
Glycérine	3,0 %
Méthylparabène (conservateur)	0,2 %
Eau	qsp 100,0 %

Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1. On obtient une émulsion fluide assez fine, dont les globules d'eau ont un diamètre d'environ 800 nm, bien stable.

Exemple comparatif 2 :

Phase huileuse :	
Cyclométhicone	66,9 %
Huile d'abricot	5,0 %
Particules de polyméthylsilsesquioxane (Aerosil R972 vendues par la société Degussa - diamètre : 16 nm)	5,0 %
Propylparabène (conservateur)	0,1 %

Phase aqueuse :	
Glycérine	3,0 %
Méthylparabène (conservateur)	0,2 %
Eau	qsp 100,0 %

Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1. On obtient une émulsion grossière dont les globules d'eau ont un diamètre d'environ 5 à 10 µm, dans laquelle se produit un relargage de l'huile.

Exemple 3 : Crème

Phase huileus :	
Cyclométhicone	28,4 %
Huile d'abricot	5,0 %
Bentone	10,0 %
Particules de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl 103 vendues par la société Toshiba - diamètre : 300 nm))	3,5 %
Propylparabène (conservateur)	0,1 %

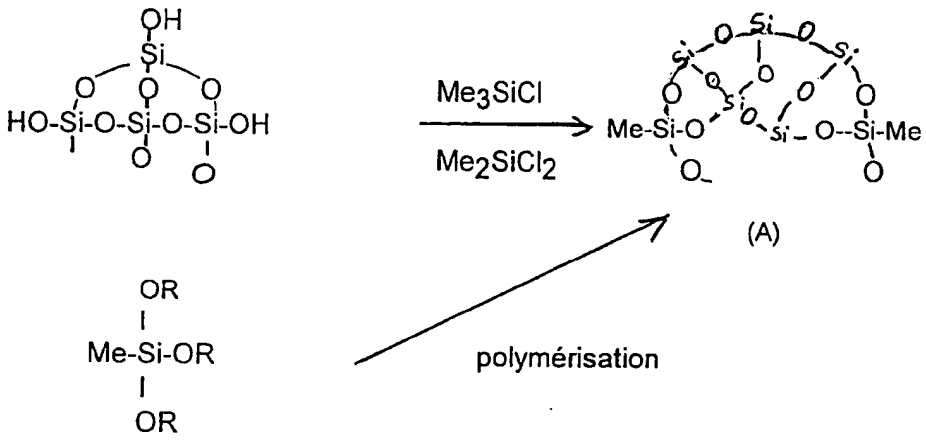
Phase aqueuse :	
Glycérine	3,0 %
Méthylparabène (conservateur)	0,2 %
Eau	qsp 100,0 %

Le procédé de préparation consiste à disperser, sous agitation magnétique, les particules de polyméthylsilsesquioxane dans la phase huileuse ne contenant pas la bentone à la température de 25°C, à verser ensuite la phase aqueuse dans la phase huileuse ainsi obtenue sous agitation au Moritz à grande vitesse (3000 tours/minute), puis à ajouter la bentone.

On obtient une émulsion fine, dont les globules d'eau ont un diamètre de 800 nm et qui constitue une crème blanche gélifiée assez épaisse, utilisable notamment comme crème de jour. Elle convient particulièrement bien pour les peaux normales et sèches.

La crème obtenue a été testée par un panel de 31 personnes expertes dans le domaine cosmétique qui l'ont appliquée sur le visage et l'ont gardée toute la journée. La crème a été jugée confortable à l'application, pas collante, peu grasse et douce.

Obtention des particules de formule A :



Rev ndications

1. Emulsion d'un phase aqueus dans une phase huileuse, contenant d s particules sphériqu s solides finement divisées d polyalkylsilsesquioxane, caractérisée en ce qu'elle est xempt de tensioactif, les particules assurant la dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse, et en ce qu' ll présent

des globules ayant un diamètre de 100 nm à 20 µm.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est exempte de solvant organique.

3. Emulsion selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules de polyalkylsilsesquioxane sont obtenues par un traitement de surface de silice pyrogénée par un alkylsilane éventuellement halogéné.

4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'alkylsilane est un méthylsilane halogéné.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les particules ont un diamètre inférieur à 14 nm.

6. Emulsion selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules de polyalkylsilsesquioxane sont obtenues par polymérisation d'un alcoxyalkylsilane.

7. Emulsion selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'alcoxyalkylsilane est un trialcoxyméthylsilane dont le groupement alcoxy comporte de 1 à 5 atomes de carbone.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 6 et 7, caractérisée en ce que les particules ont un diamètre de 100 nm à 800 nm.

9. Emulsion selon la revendication 9, caractérisée en ce que les particules représentent de 1 % à 20 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que les particules représentent de 1 % à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la phase huileuse représente de 40 % à 80 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la phase huileuse contient une huile non polaire et/ou présentant une viscosité inférieure à 0,015 Pa.s.

13. Emulsion selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'huile non polaire et/ou présentant une viscosité inférieure à 0,015 Pa.s est une silicone volatile.

14. Emulsion selon les revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que l'huile non polaire et/ou présentant une viscosité inférieure à 0,015 Pa.s représente au moins 50 % en poids de la phase huileuse.

15. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle consiste en une composition cosmétique et/ou dermatologique.

16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les gélifiants lipophiles, les actifs hydrophiles, les actifs lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les charges, les filtres, les matières colorantes et les vésicules lipidiques.

17. Utilisation de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour le traitement cosmétique de la peau.

18. Utilisation de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour l'obtention d'une crème destinée au traitement dermatologique de la peau.

19. Procédé de traitement cosmétique caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20. Utilisation de particules de polyalkylsilsesquioxane pour disperser une phase aqueuse dans une phas

huileus et stabilis r l'émulsion ainsi obtenue xempt de tensioactif, la dite émulsion présentant des globules dont le diamètr va de 100 nm à 20 µm.